

# Aufspüren extraterrestrischer Lebenszeichen im Sonnensystem mittels lasergestützter Massenspektrometrie

## Vorwort

Die Abteilung Veterinär-Anatomie ist mit sechs Mikroskopen in das Microscopy Imaging Center MIC der Universität Bern eingebunden ([www.mic.unibe.ch](http://www.mic.unibe.ch)). Damit stehen unsere Geräte auch externen Forschenden zur Verfügung, wodurch sich oft ebenso unerwartete wie spannende Einblicke in völlig andere Disziplinen und Projekte ergeben. So kam auch der Kontakt zu Rustam Lukmanov zustande, der bei uns Gesteinsproben mit Blick auf weitere Untersuchungen mikroskopierte und uns so an seiner Forschung über extraterrestrische Lebensspuren teilhaben liess. Solche Horizonterweiterungen sind echt bereichernde Lichtblicke, die sich nur dank unserer Dienstleistungsfunktion ergeben, und die ich nicht missen möchte.

Lesen Sie den Beitrag aus der Abteilung Weltraumforschung und Planetologie über die Entwicklung von Geräten zum Aufspüren extraterrestrischer Lebensspuren. Neben dem englischen Originalbeitrag von Lukmanov et al. finden Sie eine Übertragung des Textes ins Deutsche.

Michael H. Stoffel, Abteilung Veterinär-Anatomie

## Prospect of finding signatures of life in a Solar system with laser-based mass spectrometry.

R. Lukmanov<sup>1</sup>, M. Tulej<sup>1</sup> and P. Wurz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Space Research & Planetary Sciences, University of Bern, Bern, Switzerland

\* [rustam.lukmanov@space.unibe.ch](mailto:rustam.lukmanov@space.unibe.ch)

Identification of extinct and/or extant forms of life on Mars is of highest priority in current space research and remains the biggest challenge. Satellite imaging and in-situ research have shown that in the early days of Martian evolution, liquid water and clement conditions, suitable for microbial life, were present at the surface of the planet (1). Moreover, recent studies reveal radar evidence of modern subglacial liquid water on Mars (2), providing a realistic habitat for microbes living in the subsurface. All these observations form a strong rationale for a search of biosignatures on the red planet. However, the robotic exploration of Mars presents several technological challenges: the size, weight, and power consumption of a scientific payload has to be sufficiently small and at the same time capable of delivering highly accurate scientific information. Techniques tra-

## Aufspüren extraterrestrischer Lebenszeichen im Sonnensystem mittels lasergestützter Massenspektrometrie

R. Lukmanov<sup>1</sup>, M. Tulej<sup>1</sup> and P. Wurz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Weltraumforschung und Planetologie, Universität Bern

Die Identifizierung ausgestorbener und/oder überlebender Lebensformen auf dem Mars hat in der gegenwärtigen Weltraumforschung höchste Priorität und bleibt die größte Herausforderung. Satellitenbilder und in-situ-Forschung haben gezeigt, dass in den frühen Tagen der Marsevolution auf der Oberfläche des Planeten flüssiges Wasser und für mikrobielles Leben geeignete Bedingungen herrschten (1). Darüber hinaus liefern neuere Studien Radarbeweise von modernem subglazialen Flüssigwasser auf dem Mars (2), das für Mikroben, die im Untergrund leben, einen realistischen Lebensraum darstellt. All diese Beobachtungen rechtfertigen die Suche nach Biosignaturen auf dem roten Planeten. Die Erkundung des Mars mit Robotern bietet jedoch mehrere technologische Herausforderungen: Grösse, Gewicht und Stromverbrauch der Geräte

ditionally used in space research such as thermal volatilization (TV) – gas chromatography (GC) – mass spectrometry (MS), capable of detecting organic compounds, might not be sufficiently sensitive to detect weak signals from micrometer-sized objects of a potentially biological origin. Moreover, such methods provide bulk sample analysis and alter the samples, chemistry, which might make an interpretation of retrieved data ambiguous (3). There is a growing consensus in the expert field that the design of future instruments that are able to analyze elemental and organic composition for Mars and icy moons of Jupiter should include local and sensitive methods that are able to detect extinct and/or extant life.

Laser-based mass spectrometry is a technique that combines the capability to detect organic compounds (Laser Desorption Mass Spectrometry – LD-MS) (4), to provide elemental and isotope analysis (Laser Ablation/Ionization Mass spectrometry – LIMS) (5), and to operate on a microscopic level (diameter of the analytical spot is  $\sim 10 \mu\text{m}$ ) without the necessity for any sample preparation (6). Intense monochromatic light (laser) and matter interaction constitute the core of the LIMS/LDMS methods. A single laser pulse is focused and shot at the surface of the sample: if power density of the laser pulse is sufficient, analysed material gets ablated (excavated) and reaches very high temperatures (to the point when matter gets atomised and partially ionized). Formed ions from the sample further experience separation and detection with a mass analyzer. This is the basic principle of LIMS analysis, where power densities of a sin-

müssen ausreichend klein sein und gleichzeitig hochpräzise wissenschaftliche Informationen liefern. Zu den traditionell in der Weltraumforschung eingesetzten Techniken, die in der Lage sind, organische Verbindungen nachzuweisen, gehören z.B. die thermische Verdampfung (TV), die Gaschromatographie (GC) und die Massenspektrometrie (MS). Diese sind jedoch nicht empfindlich genug, um schwache Signale von nur mikrometergroßen Objekten biologischen Ursprungs zu registrieren. Darüber hinaus erlauben solche Methoden nur die Analyse von Massenproben und verändern zudem deren Chemie, was die Interpretation der gewonnenen Daten verfälschen kann (3). In der Fachwelt besteht ein wachsender Konsens darüber, dass bei der Entwicklung künftiger Instrumente zum Nachweis der chemischen und der organischen Zusammensetzung von Proben vom Mars und von den eisigen Jupitermonden vor Ort einsetzbare empfindliche Methoden zum Nachweis von ausgestorbenem und/oder bestehendem Leben eingesetzt werden sollten.

Die laserbasierte Massenspektrometrie vereint die Fähigkeit zum Nachweis organischer Verbindungen (Laser-Desorptions-Massenspektrometrie - LD-MS) (4) mit der Element- und Isotopenanalyse (Laser-Ablations-/Ionisations-Massenspektrometrie - LIMS) (5) und mit der Fähigkeit, mikroskopisch kleine Proben zu untersuchen (Durchmesser des Analyseflecks beträgt  $\sim 10 \mu\text{m}$ ). Zudem bedarf es dabei keiner Probenpräparation (6). Die LIMS/LDMS-Methoden basieren auf der Wechselwirkung zwischen Probe und intensivem monochromatischem Licht (Laser). Ein einziger Laserpuls wird



Figure 1. A mars robot collecting soil samples.  
Abbildung 1. Ein Marsroboter beim Sammeln von Gesteinsproben.

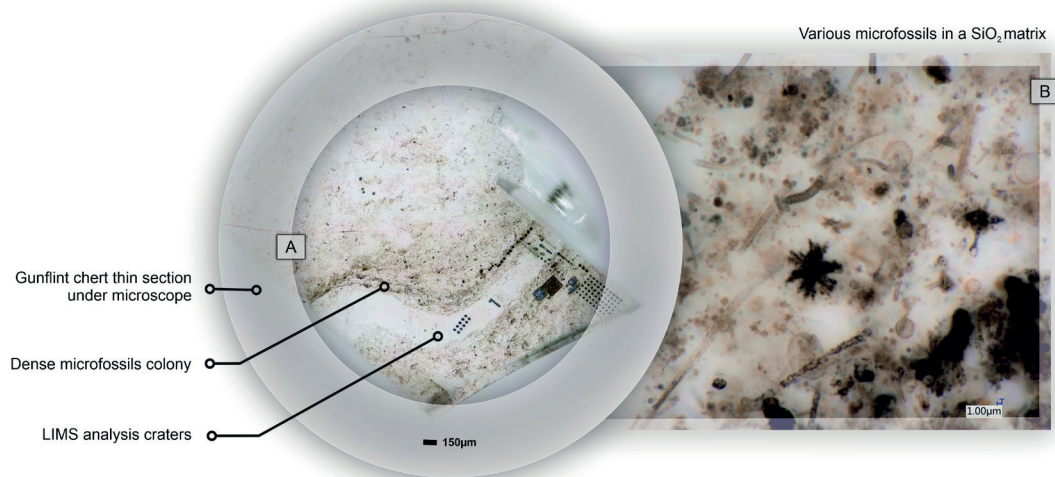


Figure 2. Micrographs of 1.88 billion year old microfossils from the Gunflint formation.  
A) Panoramic view of the thin section with denoted location of the LIMS analysis craters.  
B) Close-up look of the morphology of different microfossils.

Abbildung 2. Schliffbilder von 1,88 Milliarden Jahre alten Mikrofossilien aus der Gunflint-Formation.  
A) Panoramaaufnahme des Dünnschliffs mit Bezeichnung der LIMS-Analysekrater.  
B) Nahaufnahme der Morphologie verschiedener Mikrofossilien.

gle laser pulse reach  $\text{TW}/\text{cm}^2$  (Tera -  $10^{12}$ ) levels, and a single laser shot provides an analysis of solids on a femtogram scale (Femto -  $10^{-15}$ ). However, if significantly lower laser power densities are applied ( $\text{MW}/\text{cm}^2$  -  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ) to the surface of the solid material, it is possible to desorb molecules and molecular fragments and register them with a mass analyser. These processes describe in a nutshell the core working principles of the LD-MS method.

So, what does it take to identify signatures of life on the surface of Mars? To answer this question, we have to look into the terrestrial fossil record, using the assumption that decay and preservation of organic compounds follow the same principles on Mars. Community of Precambrian (older than 541 million years) microfossils from the Gunflint formation (1.88 billion years), Ontario, Canada, are considered among the best examples of early life. The morphological and chemical quality of the microfossils preserved in the Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) matrix provides an unrivalled insight into the existence of microbial life almost 2 billion years ago. The Gunflint Formation reveals a view into an abundant and widespread, already complex and diversified community comprising 12 separate species. There is still an ongoing debate about the metabolism of some of the identified species. However, it is largely accepted that oxygenic photosynthetic bacteria (cyanobacteria) were a domi-

fokussiert auf die Oberfläche der Probe geschossen: Wenn die Leistungsdichte des Laserpulses ausreicht, wird das analysierte Material abgetragen (ausgeschlagen) und erreicht sehr hohe Temperaturen bis zum Punkt, an dem die Materie atomisiert und teilweise ionisiert wird. Die entstandenen Ionen aus der Probe werden aufgetrennt und mit einem Massenspektrometer detektiert. Dies ist das Grundprinzip der LIMS-Analyse, bei der die Energiedichte eines einzelnen Laserpulses die Grössenordnung von  $\text{TW}/\text{cm}^2$  (Tera -  $10^{12}$ ) erreicht und die Analyse von Festkörpern im Femtogramm-Bereich (Femto -  $10^{-15}$ ) ermöglicht. Wenn hingegen deutlich niedrigere Laserenergiedichten ( $\text{MW}/\text{cm}^2$  -  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ) auf die Oberfläche des Festkörpers aufgebracht werden, können Moleküle und Molekülfragmente desorbiert und mit einem Massenspektrometer untersucht werden. Diese Verfahren beschreiben in Kürze die Arbeitsprinzipien der LD-MS-Methode.

Was braucht es also, um Lebensspuren an der Marsoberfläche zu identifizieren? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir die terrestrischen Fossilien untersuchen, wobei wir davon ausgehen, dass Zerfall und Konservierung organischer Verbindungen auf dem Mars den gleichen Prinzipien folgen wie auf der Erde. Präkambrische Mikrofossilien (älter als 541 Millionen Jahre) aus der Gunflint-Formation, in Ontario, Kanada, sind 1,88 Milliarden Jahre alt und gelten als eines der



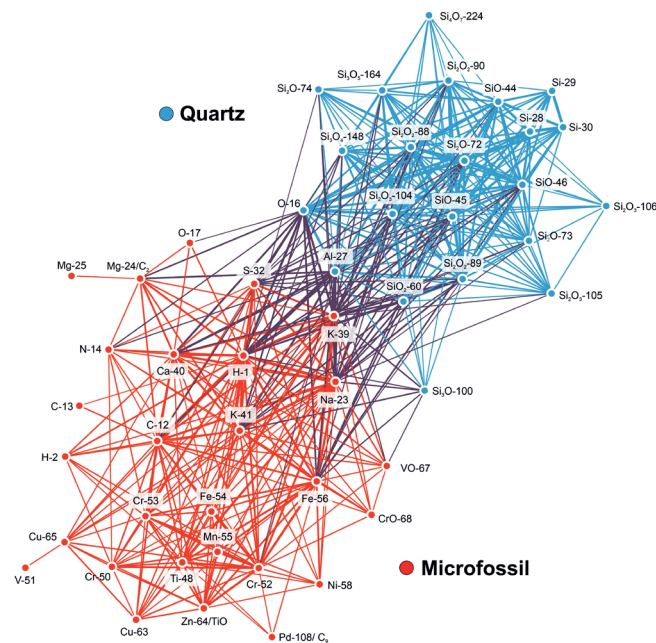


Figure 3. Correlation network of masses measured within a single 10 µm wide crater with LIMS. Network topology reveals two compounds – quartz matrix and a microfossil.

Abbildung 3. Korrelationsnetzwerk der chemischen Elemente und Verbindungen, die innerhalb eines einzelnen 10 µm breiten Kraters mit LIMS gemessen wurden. Die Netzwerktopologie zeigt zwei Komponenten - die Quarzmatrix und ein Mikrofossil.

nant part of the Gunflint microbiome. By studying the fossilized microbial communities, like those from the Gunflint formation, we can infer elemental, isotope, molecular and morphological characteristics of organic remains, which altogether indicate a biological origin. Instrumentation development teams work towards the goal that such faint signatures of life could be routinely identified with space instrumentation, thus providing the necessary tools for in-situ exploration of the red planet and beyond.

#### Literature.

1. C. I. Fassett, J. W. Head, Sequence and timing of conditions on early Mars. *Icarus* 211, 1204-1214 (2011).
2. R. Orosei et al., Radar evidence of subglacial liquid water on Mars. *Science* 361, 490-493 (2018).
3. R. Navarro-González et al., The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *Proc Natl Acad Sci U S A* 103, 16089-16094 (2006).
4. N. F. W. Ligterink et al., ORIGIN: a novel and compact Laser Desorption – Mass Spectrometry system for sensitive in situ detection of amino acids on extraterrestrial surfaces. *Scientific Reports* 10, 9641 (2020).
5. A. Riedo et al., Laser ablation/ionisation mass spectrometry: Sensitive and quantitative chemical depth profiling of solid materials. *Chimia* 70, 268-273 (2016).
6. M. Tulej et al., CAMAM: A miniature laser ablation ionisation mass spectrometer and microscope-camera system for in situ investigation of the composition and morphology of extraterrestrial materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 38, 441-466 (2014).

besten Beispiele für frühes Leben. Die morphologische und chemische Qualität der in der Quarzmatrix ( $\text{SiO}_2$ ) konservierten Mikrofossilien bietet einen unübertroffenen Einblick in die Existenz von mikrobiellem Leben vor fast 2 Milliarden Jahren. Die Gunflint-Formation gibt Einblick in eine reiche und ausgedehnte, bereits komplexe und diversifizierte mikrobielle Gemeinschaft, die 12 verschiedene Arten umfasst. Über den Metabolismus einiger der identifizierten Arten wird noch immer diskutiert. Es ist jedoch weitgehend akzeptiert, dass sauerstoffbildende photosynthetische Bakterien (Cyanobakterien) ein dominierender Teil des Gunflint-Mikrobioms waren. Durch die Untersuchung der versteinerten Mikrobengemeinschaften, wie z.B. aus der Gunflint-Formation, können wir auf ein Element, ein Isotop, molekulare und morphologische Merkmale organischer Überreste schließen, die insgesamt auf einen biologischen Ursprung hinweisen. Teams zur Entwicklung von Instrumenten arbeiten auf das Ziel hin, dass solche schwachen Lebensspuren routinemäßig mit Weltrauminstrumenten identifiziert werden können und so die notwendigen Werkzeuge für die in-situ-Erforschung des Roten Planeten und darüber hinaus zur Verfügung stehen.